

№ 2911

С.О. Рогачев

Металлические наноматериалы для медицины

Учебное пособие

№ 2911

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра металловедения и физики прочности
Лаборатория гибридных наноструктурных материалов

С.О. Рогачев

Металлические наноматериалы для медицины

Учебное пособие

Рекомендовано редакционно-издательским
советом университета



Москва 2015

УДК 620.22-022.532:61
P59

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, проф. С.Д. Калошкин (НИТУ «МИСиС»)
д-р техн. наук, проф. С.В. Добаткин (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН)

Рогачев С.О.

P59 **Металлические наноматериалы для медицины : учеб. пособие / С.О. Рогачев. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2015. – 86 с.
ISBN 978-5-87623-978-5**

В пособии рассматриваются закономерности формирования ультрамелкозернистой (нано- и субмикрорекристаллической) структуры в металлических материалах и практические способы получения таких структур. Показано, что методы интенсивной пластической деформации являются наиболее перспективными для получения массивных нано- и субмикрорекристаллических металлов и сплавов. Описываются все современные методы интенсивной пластической деформации, используемые в лабораторных условиях и в промышленности (КВД, РКУП-конформ, аккумулируемая прокатка и др.). Показано, что получение нано- и субмикрорекристаллического состояния в конструкционных металлических материалах формирует уникальный комплекс механических и функциональных свойств. Подробно рассмотрены три группы металлических материалов, перспективных для применения в медицине (титановые сплавы, циркониевые сплавы и материалы с памятью формы) в штатном состоянии и после обработки методами интенсивной пластической деформации. Для студентов старших курсов, обучающихся по направлению «Материаловедение и технологии материалов» и профилю «Инновационные конструкционные материалы», может быть полезно инженерам, аспирантам и научным сотрудникам, профессиональная деятельность которых связана с созданием объемных наноструктурных материалов.

Пособие подготовлено в рамках выполнения работ по Договору №14.A12.31.0001 от 24.06.2013 г.

УДК 620.22-022.532:61

ISBN 978-5-87623-978-5

© С.О. Рогачев, 2015
© НИТУ «МИСиС», 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Условные обозначения	4
Введение.....	5
1. Закономерности формирования ультрамелкозернистой структуры в металлических материалах	6
1.1. Свойства металлических материалов с УМЗ структурой. Способы получения УМЗ структуры в металлических материалах	6
1.2. Термическая стабильность микроструктур, полученных методом ИПД. Способы повышения термической устойчивости нано- и субмикроструктурных материалов. Влияние легирования	11
1.3. Термическая стабильность микроструктур, полученных методом ИПД. Влияние распада пересыщенного твердого раствора. Высокотемпературная ИПД. Формирование УМЗ структуры сотового типа с уравновешенными тройными стыками	15
2. Методы интенсивной пластической деформации, обеспечивающие формирование ультрамелкозернистой структуры в объемных металлических материалах	18
2.1. Основные методы ИПД, не обеспечивающие большие квазигидростатические давления: мультиосевая деформация, знакопеременный изгиб, аккумулируемая прокатка	18
2.2. Основные методы ИПД, обеспечивающие большие квазигидростатические давления: кручение под высоким давлением, винтовое прессование, равноканальное угловое прессование	21
3. Структура и свойства ультрамелкозернистых материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации, перспективных для применения в медицине. Титан и титановые сплавы	28
3.1. Основные свойства титана и сплавов на его основе в штатном состоянии	28
3.2. Основные марки титана и его сплавов, перспективные для использования в медицинской технике	33
3.3. Структура и свойства титана и титановых сплавов, полученных ИПД ...	34
4. Структура и свойства ультрамелкозернистых материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации, перспективных для применения в медицине. Цирконий и циркониевые сплавы.....	39
4.1. Основные свойства циркония и сплавов на его основе в штатном состоянии	39
4.2. Структура и свойства циркония и циркониевых сплавов, полученных ИПД	43
5. Структура и свойства ультрамелкозернистых материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации, перспективных для применения в медицине. Материалы с памятью формы	64
5.1. Основные свойства материалов с памятью формы в штатном состоянии	64
5.2. Структура и свойства материалов с памятью формы, полученных ИПД	74
Библиографический список	77

Условные обозначения

A_s – температура начала обратного мартенситного превращения;
 M_s – температура начала прямого мартенситного превращения;
 A_f – температура конца обратного мартенситного превращения;
 M_f – температура конца прямого мартенситного превращения;
АПС – аккумулируемая прокатка с соединением;
ВП – винтовое прессование;
ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка;
ИПД – интенсивная пластическая деформация;
КВД – кручение под высоким квазигидростатическим давлением;
КРН – коррозионное растрескивание под напряжением;
НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;
ОЭПФ – обратимый эффект памяти формы;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.
РКУП – равноканальное угловое прессование;
СМК – субмикроструктурный;
СПФ – сплавы с памятью формы;
ТМО – термомеханическая обработка;
ТНР – температура начала рекристаллизации;
ТЦО – термоциклическая обработка;
УМЗ – ультрамелкозернистый;
ЭДУ – энергия дефекта упаковки;
ЭПФ – эффект памяти формы;

Введение

Значительный научный интерес к конструкционным объемным ультрамелкозернистым (УМЗ) материалам обусловлен тем, что их механические, физические и функциональные свойства существенно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. Нанокристаллическими структурами принято называть структуры с размером структурных элементов менее 100 нм, имеющие преимущественно высокоугловые разориентировки границ, субмикрокристаллическими – с размером структурных элементов от 100 нм до 1 мкм.

Особенности структуры УМЗ материалов (размер зерен, доля большеугловых границ) определяются методами получения и оказывают существенное влияние на их свойства. Эффективным путем получения УМЗ материалов является использование методов интенсивной пластической деформации (мегапластической) (ИПД), в основе которых лежит сочетание больших степеней деформаций сдвига в условиях достаточно низких температур. Методы получения объемных УМЗ металлов и сплавов постоянно развиваются в направлении увеличения производительности и размеров обрабатываемых заготовок. К настоящему времени нано- и субмикрокристаллические структуры методами ИПД получены во многих чистых металлах и сплавах. Перспективно использовать методы ИПД для обработки таких материалов, как титан, цирконий и сплавы на их основе, а также никелиды титана с эффектом памяти формы в целях создания комплекса свойств, необходимого для более широкого применения этих материалов в медицине. Особый интерес представляет возможность повышения коррозионной стойкости и показателей биосовместимости металлических материалов при их наноструктурировании.

1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

1.1. Свойства металлических материалов с УМЗ структурой. Способы получения УМЗ структуры в металлических материалах

Размер зерна является одним из важнейших факторов, определяющих свойства металлического материала. К структурно-чувствительным свойствам в первую очередь относятся механические свойства (предел прочности, предел текучести, пластичность, характеристики циклической прочности и др.).

В настоящее время принята следующая классификация размеров зерен:

- крупное зерно: $D > 10$ мкм;
- мелкое зерно: $1 \text{ мкм} < D < 10$ мкм;
- ультрамелкое зерно: $D < 1$ мкм;
- субмикронное зерно: $100 \text{ нм} < D < 1$ мкм;
- наноразмерное зерно: $D < 100$ нм.

Физические свойства (модули упругости, плотность, удельное электрическое сопротивление и др.) к размеру зерна не чувствительны или слабо чувствительны, однако исследования показали, что измельчение зерна до субмикронного- и наноуровня тем не менее может оказывать существенное влияние на такие свойства. Также при измельчении зерна могут меняться и функциональные свойства (коррозионная стойкость и др.).

В целом объемные материалы с УМЗ структурой, полученные методами ИПД, обладают существенно более высоким комплексом физико-механических и функциональных свойств по сравнению с материалами, имеющими обычный размер зерна. Следует отметить, что материалы с УМЗ структурой могут приобретать и новые свойства, которые не были присущи материалу с крупнокристаллической структурой (например, сверхпластичность).

К основным методам измельчения микроструктуры относится фазовая перекристаллизация и рекристаллизация.

Рассмотрим факторы, определяющие формирование микроструктуры при деформации.

Температура деформации. Измельчение зеренной структуры металлов и сплавов возможно, в частности, в ходе динамической рекристаллизации при горячей деформации. Однако размер зерен, имеющих высокоугловые границы, в этом случае не может быть менее 1 мкм. За счет динамической полигонизации в ходе горячей деформации можно получить структурные элементы – субзерна размером менее 1 мкм, но при этом границы субзерен будут малоугловыми. С понижением температуры деформации размеры как рекристаллизованных зерен, так и субзерен уменьшаются.

При понижении температуры деформации, для того, чтобы начался процесс динамической рекристаллизации, необходимо увеличивать степень горячей деформации [1]. Динамическую рекристаллизацию при теплой деформации можно наблюдать только при использовании очень высоких степеней деформации, при этом размер зерна может соответствовать субмикронному уровню: $100 \text{ нм} < D < 1 \text{ мкм}$ (рис. 1.1).

В соответствии с рис. 1.1 можно было бы предположить появление новых зерен с высокоугловыми границами в ходе холодной деформации со сверхвысокими степенями. Динамическая рекристаллизация – термически активируемый процесс и не может идти при холодной деформации. Тем не менее при холодной ИПД, когда истинная степень деформации достигает $e = 10$ (или 1000 %) и выше, были получены зерна размером менее 100 нм со специфическими, но высокоугловыми границами. Сейчас уже надежно установлено, что высокие давления в ходе холодной ИПД инициируют «термически активируемые» диффузионные процессы [2].

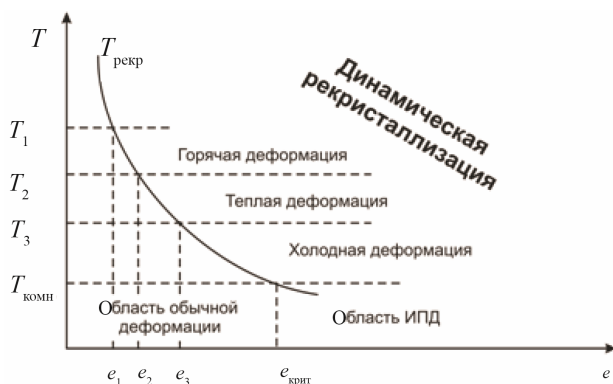


Рис. 1.1. Зависимость температуры начала динамической рекристаллизации от степени деформации при заданной температуре